



**Information Sheet for preparing an Information
Disclosure Statement under Rule 1.56**

Suzuye Ref. 03S0497

Foreign Patent Documents

Document No.: 2-141739 , published May 31, 1990

Country: Japan

Copy of reference: attached

Language: non-English

English translation: not attached for it is not readily available

**Concise Explanation of Pertinency: This publication is cited in the
body of the specification along with a concise explanation.**

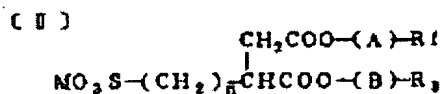
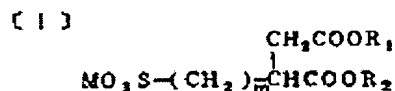
**A commercially available English abstract is attached in lieu of a
concise explanation.**

SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent number: JP2141739
Publication date: 1990-05-31
Inventor: YONEYAMA SHOZO; others: 01
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
 - international: G03C1/06; G03C1/74; G03C1/85
 - european:
Application number: JP19880296776 19881124
Priority number(s):

Abstract of JP2141739

PURPOSE: To allow the application of photographic emulsions or other hydrophilic colloidal emulsions without application troubles, such as spilling, by combining specific compds. in one layer of silver halide emulsion layers or hydrophilic colloidal layers.
CONSTITUTION: Both the compds. expressed by the formula I and the formula II are incorporated into at least one layer of the silver halide emulsion layers or the hydrophilic colloidal layers. In the formulas I, II, R1, R2 denote an alkyl group, alkenyl group or aryl group; Rf denotes a perfluoroalkyl group, perfluoroalkeny group; R3 denotes Rf or R1, R2; m, n denote 0 or 1; A, B denotes a bivalent combination group; M denotes cation. The compds. expressed by the formulas I, II have high solubilizing power and surface activity. The photographic additive which is hardly soluble in water is dissolved and dispersed by using org. solvent having high b.p., in this way and the soln. thereof is preferably used for application on the hydrophilic org. colloidal layers.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-141739

⑤ Int. Cl.⁵G 03 C 1/06
1/74
1/85

識別記号

庁内整理番号

7102-2H
7102-2H
7102-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)5月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特 願 昭63-296776

⑰ 出 願 昭63(1988)11月24日

⑱ 発 明 者 米 山 正 三 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式
社内⑲ 発 明 者 天 野 真 幸 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式
社内⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

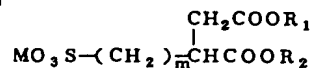
明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

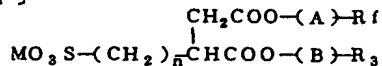
2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料に於いて、該ハロゲン化銀乳剤層又は他の親水性コロイド層の少なくとも1層中に、下記一般式〔Ⅰ〕及び〔Ⅱ〕で表わされる化合物を共に含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式〔Ⅰ〕



一般式〔Ⅱ〕



式中、 R_1 、 R_2 はアルキル基、アルケニル基、又はアリアル基を表わし、同じでも異なつていてもよい。

R_1 は、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルケニル基を表わし、 R_3 は上記 R_1 又は上

記 R_1 、 R_2 を表わす。

m 、 n は、0又は1を表わす。 A 、 B は2価の連結基を表わし、同じでも異なつていてもよい。

 M はカチオンを表わす。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は親水性有機コロイド塗布層中に、塗布助剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に塗布性及び帯電防止性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

(従来技術)

周知の如く写真感光材料はプラスチックフィルム、紙などの支持体の上に幾層かの親水性コロイド(通常はゼラチン)から成る層が設けられている。それらの層は下塗り層、中間層、感光層、保護層等種々の機能を有し、それらの機能を満足させる為に各層には種々の無機又は有機の添加物を含む。

このように一般写真感光材料は多くの親水性有機コロイド層から形成されており、その製造に際

してこれ等の塗布液をコメント、ハジキ、塗布のムラ等の塗布故障なく均一に且つ高速で薄膜塗布することが要求される。塗布方式としては、近年では連続同時多層塗布方法がよく用いられている。

塗布工程で最も困難な例はカラー写真感光材料の製造の場合である。カラー写真感光材料では、カラーカップラー、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等多くの水に難溶性添加剤をフタル酸エステル系化合物、リン酸エステル系化合物等の高沸点有機溶剤に溶かし、親水性有機コロイド、特にゼラチンの溶液中に界面活性剤の存在のもとに分散し（云々ゆる乳化して）、親水性有機コロイド層中に含有させて用いている。このような乳化剤として多量の界面活性剤を用いると、その親水性有機コロイド層の上にさらに塗設される他の親水性有機コロイド層の塗布を困難ならしめる。乳化剤を少なくすると、塗布後の写真感光材料の写真的特性が不安定になる。

又、塗布工程で最も困難な他の例は、薄膜状の塗布液を支持体に衝突せしめて塗布するカーテン

塗布方法である。（特公昭49-24133号、同49-35447号）。

このカーテン塗布方法の最も重要な課題は、塗布液をいかに早く、安定に薄膜状にするかにある。この課題に対して、数多くの改良研究がなされてきたが、そのほとんどは工程装置の改良であつた。しかしながら装置や設備の改良だけでは充分満足のできるものではなく、塗布液の物理的性質に著しく依存していることがわかつた。

これらの目的に、従来から写真感光材料の各種塗布液の塗布助剤として種々のアニオン性界面活性剤が使用されており、その具体例は米国特許2,240,476号、同3,026,202号、同3,068,101号、同3,220,847号、同3,415,649号、西独特許1,942,665号、などに開示されている。

（発明が解決しようとする課題）

しかしながら、従来用いられている、これらアニオン性界面活性剤の多くは、近年、特に要望されている高速塗布でのぬれ性及びハジキ防止に、又

カーテン塗布適性（薄膜形成）に満足し得るものではなかつた。

（発明の目的）

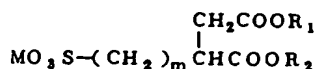
本発明の第1の目的は、ハジキその他の塗布故障なく高速で写真乳剤又は他の親水性コロイド組成物を塗布できるような方法を提供することにある。

本発明の第2の目的はカーテン塗布方法に於いて安定な薄膜を形成し高速で塗布できるような方法を提供することにある。

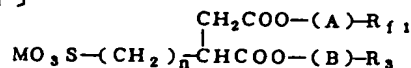
本発明の第3の目的は塗布乾燥工程、撮影時、処理前の搬送時に静電気によるスタックマークの発生しない写真感光材料を提供することにある。（課題を解決するための手段）

本発明のこれらの目的は、ハロゲン化銀乳剤層又は他の親水性コロイド層の少なくとも1層中に下記一般式〔I〕及び〔II〕で表わされる化合物を組み合わせて用いることによつて達成された。

一般式〔I〕



一般式〔II〕






式中、 R_1 、 R_2 はアルキル基、アルケニル基、又はアリール基を表わし、これらの基は更に置換基によつて置換されていてもよい。また R_1 と R_2 は同じでも異なつていてもよい。

R_1 はペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルケニル基を表わし、 R_2 は上記 R_1 又は上記 R_1 、 R_2 を表わす。 m 、 n は0又は1を表わす。 A 、 B は2価の連結基を表わし、同じでも異なつていてもよい。 M はカチオンを表わす。好ましい R_1 、 R_2 としては炭素数4〜22の置換もしくは未置換のアルキル基、アルケニル基または炭素数6〜22の置換もしくは未置換のアリール基であり、置換基としては、例えばアルコキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシ基などを挙げることができる。 R_1 と R_2 の炭素数の和は30以下が好ましい。

R_1 、 R_2 の好ましい具体例としては C_6H_5 —、

$C_6H_{13}-$ 、 $C_8H_{17}-$ (2-エチルヘキシル)、
 $C_{13}H_{27}-$ (オキソアルコール残基)、

$C_4H_9OCH_2CH_2-$ 、 $C_5H_{11}-$ 

$C_5H_{11}-$ - OCH_2CH_2- 、 $C_9H_{19}-$ 

等が挙げられる。

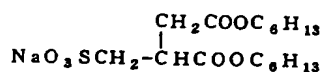
好ましい R_{f1} 、 R_{f2} としては炭素数1~2
 のペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルケ
 ニル基であり、好ましい具体例としては、 C_2F_5- 、
 C_3F_7- 、 $C_6F_{13}-$ 、 $C_8F_{17}-$ 、 $C_9F_{19}-$ 、
 $C_6F_{12}-$ 、 C_9F_{17} 、 $H(C_2F_4)_p$ (p は1~5
 を表わす)等が挙げられる。

A、Bの好ましい具体例としては $-CH_2-$ 、
 $-CH_2CH_2-$ 、 $-SO_2NCH_2CH_2-$ (R_4 は低級
 R_4

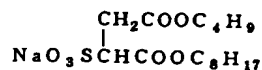
アルキル基を表わす。)、 $-(OCH_2CH_2)_q$ (q は
 1~20を表わす。)等が挙げられる。

Mの好ましい具体例としてはアルカリ金属(例
 えばNa、K) NH_4 、 $N(C_2H_5)_4$ 等が挙げら
 れる。

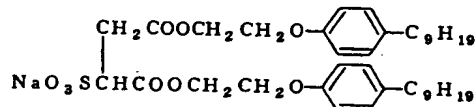
I-6



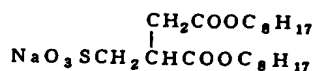
I-7



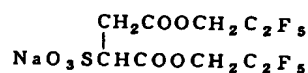
I-8



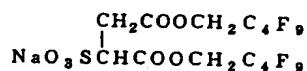
I-9



II-1

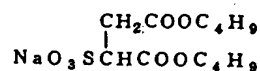


II-2

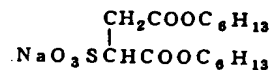


次に本発明に使用される好ましい具体例を示す
 がこれらに限定されるものではない。

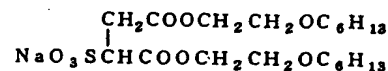
I-1



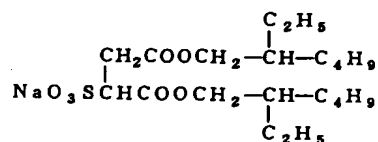
I-2



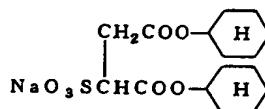
I-3



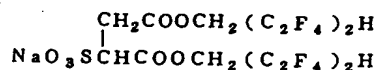
I-4



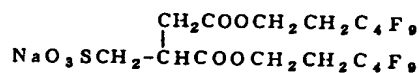
I-5



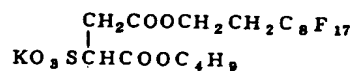
II-3



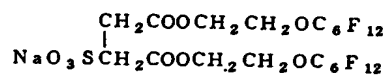
II-4



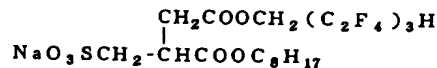
II-5



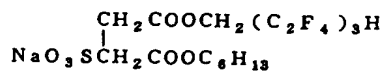
II-6



II-7



II-8



本発明は、これら一般式〔I〕及び〔II〕で表
 わされる界面活性剤のそれぞれ単独使用の場合に

比べ、両者の組合わせ使用により著しく塗布性が改良され、かつ帯電性が改良されることを見出したのである。

この理由は、一般式〔Ⅰ〕及び〔Ⅱ〕で表わされる化合物が、分子の中心部にスルホン酸基を有し、両端にエステル結合した二本鎖を有する特定化学構造であることと、炭化水素系界面活性剤の特性とフッ素系界面活性剤の特性との相乗的な界面活性挙動に起因するものと推定される。

本発明に使用される一般式〔Ⅰ〕及び〔Ⅱ〕で表わされる化合物は通常の方法で容易に合成できる。例えば、特開昭56-19042号、同56-114944号、ヨーロッパ特許284331号、堀口博著「新界面活性剤」三共出版(1975)、等に記載された方法で合成することができる。

本発明に於て、一般式〔Ⅰ〕及び〔Ⅱ〕で表わされる化合物は親水性有機コロイド塗布液中に添加して、塗布助剤として用いることができる。使用量はそれぞれ塗布液1kg当り0.01~5gが

好ましく、特に0.05~2gが好ましい。

また、一般式〔Ⅰ〕の化合物と一般式〔Ⅱ〕の化合物は9:1~3:7(重量比)で用いることが好ましい。

本発明に於ける親水性有機コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸

処理ゼラチンや、Bull. Soc. Sci. Phot. Japan. 6/6, 30頁(1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。ゼラチン誘導体としては、ゼラチンにたとえば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、ブromo酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレンオキシド類、エポキシ化合物類等種々の化合物を反応させて得られるものが用いられる。

本発明に於ける親水性有機コロイド層とは、上述の如き親水性有機コロイド、特にゼラチンをバインダーとする写真用塗布層であり、例えばハロゲン化銀乳剤層、表面保護層、フィルター層、中間層、ハレーション防止層、スタチック防止層、下塗層、パツキング層などを挙げることが出来る。

本発明の化合物は、可溶化力及び界面活性度が高いために、水に難溶性の写真用添加剤を高沸点有機溶剤を用いて溶解、分散せしめた親水性有機コ

ロイド層の塗布に好ましく用いられる。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤層には各種のハロゲン化銀を使用することができる。たとえば、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀あるいは塩沃臭化銀などである。2ないし20モル%の沃化銀を含む沃臭化銀、10ないし50モル%の臭化銀を含む塩臭化銀は好ましい。ハロゲン化銀粒子の結晶形、結晶構造、粒径、粒径分布等には限定はない。ハロゲン化銀の結晶は、正常晶でも双晶でもよく、六面体、八面体、14面体のいずれであつてもよい。リサーチディスクロージャー22534に記載されたような、厚味が0.5ミクロン以下、径は少くとも0.6ミクロンで、平均アスペクト比が5以上の平板粒子であつてもよい。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部が異なる組成であつてもよく、層状構造をなしていても、またエピタキシャル接合によつて組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、種々の結晶形の粒子の混合から成つていてもよい。また潜像を主として粒子表面に形成するもので、内部に形

成するものでもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、0.1ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が3ミクロンに至る迄の大サイズ粒子でもよく、狭い分布を有する単分散乳剤でも、あるいは広い分布を有する多分散乳剤でもよい。

これらのハロゲン化銀粒子は、当業界において慣用されている公知の方法によつて製造することができる。

前記ハロゲン化銀乳剤は通常行なわれる化学増感即ち、硫黄増感法、貴金属増感法、あるいはこれらの併用により増感できる。さらに本発明に係るハロゲン化銀乳剤は増感色素を用いて所望の感光波長域に感色性を付与することができる。本発明に有利に用いられる色素類としては、シアニン、ヘミシアニン、ロダシアニン、メロシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールなどのメチン色素及びスチリル色素があり、1種あるいは2種以上を組合せて用いることができる。

本発明に於ける水に難溶性の写真用添加剤とし

号、同359/383号、同3227544号、同3790384号、等に記載されている。

本発明に於ける高沸点有機溶剤としては、例えばフタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、ジオクチルブチルフォスフェート)、クエン酸エステル(たとえばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エステル(たとえば安息香酸オクチル)、アルキルアミド(たとえばジエチルラウリルアミド)などを挙げることが出来る。

本発明に於ける親水性コロイド塗布液には、この他に安定剤、硬膜剤、染料、マント剤、感光性ハロゲン化銀粒子、他の界面活性剤、ポリマーラテックス、螢光増白剤その他写真感光材料に有用な各種の添加剤を含有することが出来る。

この内本発明の界面活性剤と併用する他の界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤が好ましい。

では、例えば油溶性カラーカプラー、色カブリ又は混色の防止に用いる酸化防止剤、退色防止剤(例えば、アルキルヒドロキノン類、アルキルフェノール類、クロマン類、クマロン類、等)、硬膜剤、油溶性フィルター染料、油溶性紫外線吸収剤、DIR化合物(例えば、DIRヒドロキノン類、無呈色DIR化合物、等)、現像薬、色素現像薬、DRR化合物、DDRカプラー、等を挙げることが出来る。

この内油溶性カラーカプラーとしては、ベンゾイルアセトアニリド系、ビバロイルアセトアニリド系、ピラズロン系、シアノアセチル系、フェノール系、ナフトール系化合物を用いることが出来る。これらの代表的例は、米国特許第2875057号、同3408194号、同3582322号、同3891445号、同2600788号、同3062653号、同3311476号、同3519429号、同3558319号、同3615506号、同3834908号、同2369929号、同2474293号、同2895826

前記の添加剤に関しては、プロダクトライセンシング・インデックス誌92巻107~110頁(1971年12月)、リサーチディスクロージャ15162(1976年11月)、同17643(1978年12月)に記載されている。

本発明の化合物を含有せしめた、親水性有機コロイド塗布層が、ハロゲン化銀乳剤を含んでいてもよい。該塗布層は、ハロゲン化銀乳剤層と水透過性の関係にあつても、あるいはバック層のようにハロゲン化銀と水透過性の関係になくともよい。また、本発明は全くハロゲン化銀乳剤層を含まない単層のあるいは同時重層の塗布に対しても使用できる。同時重層の塗布を行うとき、本発明の化合物はすべての塗布液に含有せしめてもよいが、好ましくは最上層あるいは、その隣接層に添加すると、塗布故障低減と塗布速度の向上が顕著である。本発明の化合物を含有せしめた塗布層が冷却セメントされた状態にあり、さらにこの上に本発明の化合物を含まない塗布層を設ける場合にも、塗布ハジキが低減する。

同時重層塗布するときは、米国特許2,761, 表に示す。

4/7号記載のホッパー塗布、同3,508,9
47号に記載されたカーテン塗布、その他リサーチ
ディスクロージャー/7644(1978年/2
月)に記載されているような塗布方法に従うこと
ができる。

実施例1

第1表に示す組成を有する乳剤塗布液と、その
表面保護層として、第2表、第3表、第4表に示
す組成を有する保湿層用塗布液A、B、Cを調製
した。次にスライドホッパー型塗布装置によりポ
リエチレンテレフタレートフィルム上に塗布速度
100m/分で乳剤塗布液と保護層用塗布液を二
層同時に二重層塗布し、試料(1)、(2)、(3)を作成し
た。

この試料(1)、(2)、(3)について1m²当りのハジ
キの個数を調べ、さらにステンレスに対する剝離
帯電量を温度25°C、湿度40%の環境のもと、
フラデーケージ(横河電機製作所調製VM-
401型)により測定した。これらの結果を第5

第1表

印刷感光材料用乳剤	588重量部
ポリビニルベンゼン スルホン酸カリウム	1
水	411

第2表(塗布液A)

ゼラチン	70重量部
例示化合物 I-2	1
II-2	1
ポリビニルベンゼン スルホン酸カリウム	0.6
水	927.4

第3表(塗布液B)

ゼラチン	70重量部
例示化合物 I-2	2
ポリビニルベンゼン スルホン酸カリウム	0.6
水	927.4

第4表(塗布液C)

ゼラチン	70重量部
例示化合物 II-2	2
ポリビニルベンゼン スルホン酸カリウム	0.6
水	927.4

第5表

試料	塗布液	ハジキ(個/m ²)	剝離帯電量
(1) (本発明)	A	0	+15
(2) (比較)	B	10	+100
(3) (比較)	C	6	-60

第5表から比較試料(2)および(3)の、ハジキ個数
がそれぞれ10個、6個発生しているのに対し、
本発明であるI-1とII-1を組み合わせた塗布液
Aを用いた試料(1)は0個と発生がなく、塗布性が
向上していることが分る。

また、比較試料(2)および(3)の剝離帯電量がそれ
ぞれ正の方向に100V、負の方向に60Vであ
るのに対し、本発明による試料(1)は正の方向に1
5Vと絶対値が比較試料(2)、(3)より小さくなつて
おり、本発明が剝離帯電量を小さくする効果があ
ることが分る。

実施例2

実施例1の第2表、第3表、第4表、及び下記
第6表、第7表に示す組成を有する塗布液をそれ
ぞれA、B、C、D、Eとし、これら塗布液を特
開昭53-73365に示されるエクストルージ
ョン型カーテン塗布装置によりそれぞれのカーテ
ン膜を形成させ、その膜形成可能な最低流量(Q)
を測定した。

また、このカーテン塗布装置により、これらA、
B、C、D、Eの塗布液をポリエチレンテレフタ
レートフィルム上に塗布し、試料(4)~(8)を作成し、
実施例1同様フラデーケージによりおのおのの
試料(4)~(8)のステンレスに対する剝離帯電量を測
定した。この結果を第8表に示す。

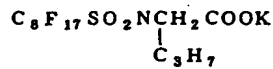
第6表

ゼラチン	70重量部
比較化合物101	2 "
ポリービニルベンゼン スルホン酸カリウム	0.6 "
水	927.4 "

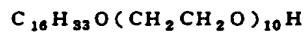
第7表

ゼラチン	70重量部
比較化合物102	2 "
ポリービニルベンゼン スルホン酸カリウム	0.6 "
水	927.4 "

(比較化合物101)



(比較化合物102)



用いる場合よりも、カーテン膜の薄膜形成に有効であることが分る。

尚、比較のための試料(5)、(6)、(7)、(8)の剝離帯電量が正の方向に100V、負の方向に60V、負の方向に45V、正の方向に30Vなのに対し、本発明による試料(4)は、正の方向に15Vと比較試料(5)、(6)、(7)、(8)より絶対値が小さくなっており、本発明が剝離帯電量を小さくする効果があることが分る。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

第8表

試料	塗布液	$Q^*(\text{C}/\text{cm}^2\text{Sec})$	剝離帯電量
(4) (本発明)	A	0.9	+15
(5) (比較)	B	1.0	+100
(6) (比較)	C	1.3	-60
(7) (比較)	D	2.5	-45
(8) (比較)	E	2.3	+30

* Q : 単位幅単位時間当りで、カーテン膜を形成するのに必要な最低流量

第8表からわかる通り、比較試料(5)、(6)、(7)、(8)の Q がそれぞれ1.0、1.3、2.5、2.3なのに対し、本発明であるI-1、とII-1を組み合わせた塗布液Aを用いた試料(4)は0.9と小さい Q でもカーテン膜を形成することが可能になっている。この結果より、試料I-1とII-2を組み合わせた組成を用いることは、他の比較組成を